

PRODUCTION OF CELL FOR SEALING LIQUID CRYSTAL**Publication number:** JP62017729**Publication date:** 1987-01-26**Inventor:** SAKATA KENJI; OHORI YOSHIHISA**Applicant:** MITSUI TOATSU CHEMICALS**Classification:**

- international: C08G59/00; C08G59/62; C08G59/70; C08L63/00; C09J163/00; G02F1/13; G02F1/133; G02F1/1339; C08G59/00; C08L63/00; C09J163/00; G02F1/13; (IPC1-7): C08G59/62; C08G59/70; C08L63/00; C09J3/16; G02F1/13; G02F1/133

- European:**Application number:** JP19850155130 19850716**Priority number(s):** JP19850155130 19850716**Report a data error here****Abstract of JP62017729**

PURPOSE: To improve the airtightness of a liquid crystal sealing cell and to improve the resistance to heat, cold and water by coating an adhesive agent consisting of a prescribed ratio each of a cationic polymer and photo initiator on base materials for a cell or materials to be adhered for the cell and subjecting these materials to compression seaming by way of backing then to curing the adhesive agent by UV rays. **CONSTITUTION:** ≥ 1 kind of the cationic polymerizable compds. essentially consisting of an epoxy resin having an oxysilane ring in one molecule and 10-50pts.wt., by 100pts.wt., said polymerizable compds., compd. having ≥ 2 hydroxyl groups in one molecule and having 50-5,000 number average mol.wt. are incorporated into the adhesive agent for sealing the liquid crystal. The initiator which can initiate the polymn. of the polymerizable compds. and liberates a Lewis acid catalyst when irradiated with UV rays is incorporated therein and such adhesive agent is used at 0.5-10pts. wt. by 100pts.wt. polymerizable compds. The adhesive agent constituted in such a manner is coated on the base materials or the materials to be adhered for the cell and the respective materials to be adhered or base materials are subjected to compression sealing by way of backing then the adhesive agent is cured by UV rays, by which the airtightness of the liquid crystal sealing cell is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-17729

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)1月26日

G 02 F 1/133
C 08 G 59/62
59/70
C 08 L 63/00
C 09 J 3/16
G 02 F 1/13

1 2 5
1 0 1

1 0 1

8205-2H
6946-4J
6946-4J
6946-4J
7102-4J
7448-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 液晶封止用セルの製造方法

⑯ 特 願 昭60-155130

⑰ 出 願 昭60(1985)7月16日

⑱ 発 明 者 坂 田 憲 治 藤沢市弥勒寺4-18-4

⑲ 発 明 者 大 堀 淑 久 横浜市戸塚区飯島町2882

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

液晶封止用セルの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (イ) 1分子中にオキシラン環を有するエポキシ樹脂を主成分とする1種以上のカチオン重合性化合物、
- (ロ) 前記カチオン重合性化合物100重量部に対して10～50重量部の1分子中に水酸基を2個以上有する数平均分子量が50～3000の化合物、
- (ハ) 紫外線照射により前記カチオン重合性化合物の重合を開始しうるルイス酸触媒を遊離することのできる、前記カチオン重合性化合物100重量部に対して0.5～10重量部の光開始剤、
- より成る接着剤をセル用基材又はセル用被着材上に塗布し、夫々セル用被着材又はセル用基材をあてがい圧縮の後、紫外線硬化させる事を特徴とする液晶封止用セルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な封止用セルの製造方法に関するものである。

〔従来の技術と問題点〕

近年、電気、電子業界を中心として封止用セルを用いた電気、電子材料の収納方法が普及してきている。とりわけガラス、フィルムをセルに用いた液晶の封入方法は広く実用化されている。この液晶の封入用セルは、重要な機能を有する部分であり、極めて高度の物性が要求されている。即ち、セルを構成している材料同士が強固に結合され、高い気密性を有していなければならず、又水分、熱等に対する化学的・物理的安定性に優れたものでなくてはならない。現在、封止用セルを製造するに当たっては、一般に接着剤を用いてセル用材料、即ち、セル用基材とセル用被着剤を結合する方法がとられている。

現在この用途に実用しうる接着剤としては、エポキシ樹脂を主体としたものであり過去において

は、二液型エポキシ樹脂、現在においては一液型エポキシ樹脂が主体である。これらの接着剤を用いてセルを製造する場合は、接着剤をセル用基材にスクリーン印刷し、被着材をあてがって、10～30 kg/cm²程度に圧縮して加熱硬化させる方法がとられている。しかしながら被着材をあてがった際の接着剤の流動による印刷パターンのくずれを防止するため、加熱硬化する前に予備硬化を数時間行って半硬化させ、圧縮の後数時間かけて本硬化させるのが一般的である。しかしながら、これらの硬化に要する時間が非常に長く、生産効率が極めて悪く問題となっていた。

これらの問題点を解決するため紫外線にて短時間で硬化する紫外線硬化型接着剤も検討されたが、製造された液晶用セルの水分、熱等に対する化学的・物理的安定性が悪く実用性に乏しかった。

〔問題点を解決する為の手段〕

本発明者は、これらの問題点を解決するため鋭意検討した結果、カチオン重合性化合物を用いた接着剤が、液晶用封止用セルの接着剤として非常

に良好なる事を見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、

- (イ) 1分子中にオキシラン環を有するエポキシ樹脂を主成分とする1種以上のカチオン重合性化合物、
- (ロ) 前記カチオン重合性化合物100重量部に對して10～50重量部の1分子中に水酸基を2個以上有する数平均分子量が50～3000の化合物、
- (ハ) 紫外線照射により前記カチオン重合性化合物の重合を開始しうるルイス酸触媒を遊離することの出来る、前記カチオン重合性化合物100重量部に對して0.5～10重量部の光開始剤、

及び必要に応じて充填剤、溶剤、添加剤等より成る接着剤をセル用基材又はセル用被着材上に塗布し、夫々セル用被着材又はセル用基材をあてがい圧縮後、紫外線硬化させる事、又は紫外線硬化の後更に加熱硬化させる事を特徴とする液晶封止用セルの製造方法である。

本発明に使用される(イ)成分のカチオン重合性化合物は、1分子中にオキシラン環を2個以上有するエポキシ樹脂を主成分とする1種以上のカチオン重合性化合物であり、前記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。かかるビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、たとえばエピコート828、エピコート834、エピコート836、エピコート1001、エピコート1004(以上、シエル化学株式会社製、商品名)、DER-331、DER-332、DER-661、DER-664、DER-667(以上、ダウケミカル社製、商品名)などが挙げられ、これらの単独又は混合して用いられる。又ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてはエピコート807(シエル化学株式会社製、商品名)、エピクロン830、エピクロン8308(大日本インキ株式会社製、商品名)等が挙げられる。又前記ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート152、エピコート154、(以上、シエル化学株式会社製、商品名)、

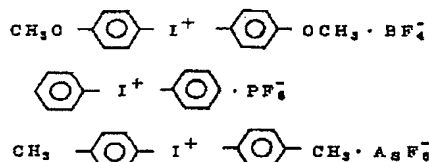
アラルダイトEPN1138、アラルダイトEPN1159、アラルダイトECN1235、アラルダイトECN1273、アラルダイトECN1280、アラルダイトECN1299(以上、チバガイギー社製、商品名)などがあげられ、それらの単独又は混合して用いられる。更に前記脂環式エポキシ樹脂としては、例えばアラルダイトCY175、アラルダイトCY177、アラルダイトCY179、アラルダイトCY184、アラルダイトCY192(以上、チバガイギー社製、商品名)、EEL-4221、EEL-4299、EEL-4234(以上、ユニオンカーバイド社製、商品名)などが挙げられ、これらは単独又は混合して用いられる。その他ポリブタジエン系エポキシ樹脂などの使用も可能であり、前記各種エポキシ樹脂と混合したものも使用しうる。又前記カチオン重合性化合物には、硬化物の特性を妨げない範囲内で1官能性エポキシ希釈剤が使用し得る。

本発明に使用される(ロ)の1分子中に水酸基を2個以上有する数平均分子量が50～3000の化合物

としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ブタジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子多価アルコール類、分子量50~3000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール等多官能ポリオール類等が挙げられる。これらの多官能ポリオールは単独又は混合して用いられる。ポリオールの数平均分子量が3000より大きい時は、接着剤の硬化性が悪く又セル用基材に対する密着性も悪い。

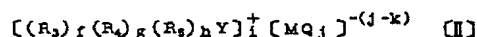
該多価アルコール、多官能ポリオールの(i)成分への添加量は、(i)成分100重量部に対して10~50重量部の範囲であり、更に好ましくは15重量部以上40重量部以下である。(i)成分に対して(ii)成分の添加量が10重量部より少ない時は、又は50重量部より多い時は硬化した接着剤のセル基材への密着性が悪く、液晶封止用セルに使用する

ば



などが挙げられる。

又芳香族オニウム塩としては一般式(II)

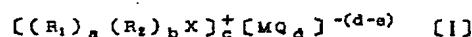


(式中 R_1 は1個の芳香族有機基、 R_2 はアルキル基、シクロアルキル基、置換アルキル基よりなる群よりえられた1個の脂肪族有機基、 R_3 は脂肪族有機基及び芳香族有機基から選ばれた多価有機基、 Y はS, Se, Te, 又はN, P, As, Sb及びBiから選ばれた元素、 M は金属又は半金属、 Q はハロゲン原子を表わす。 f は0~4の整数、 g は0~2の整数、 h は0~2の整数であり、かつ $(f+g+h)$ は Y の原子価に等しく $i=(j-k)$ が成立し、かつ k は2~7の整数で

る事が出来ない。

本発明に使用される(i)成分の紫外線照射により、(i)成分のカチオン重合性化合物の重合を開始するルイス酸触媒を遊離する光開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族オニウム塩などが挙げられる。これらの光開始剤のうち光硬化性の点から、芳香族ハロニウム塩、芳香族オニウム塩が特に好ましい。

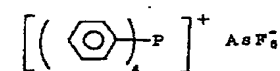
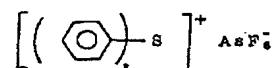
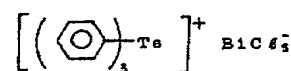
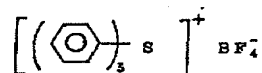
前記芳香族ハロニウム塩としては一般式(I)



(式中 R_1 は1個の芳香族有機基、 R_2 は2個の芳香族有機基、 X は例えばI, Br, Clなどのハロゲン原子、 M は金属、 Q はハロゲン原子を表わす。 a は0又は2、 b は0又は1であり、かつ $(a+b)$ は2又は X の原子価に等しく、 $c=d-a$ が成立し、かつ c は2~7の整数で M の原子価に等しく d は c よりも大きい8以下の整数を表わす)で示される化合物がある。

これらの一般式(I)で表わされる化合物として例え

M の原子価に等しく、 j は k より大きい8以下の整数を表わす)で表わす化合物があげられる。一般式(II)で表わされる芳香族オニウム塩として例えば



などがあげられる。

(i)成分に効して添加される(i)成分の量は、(i)成分100重量部に対して0.5~10重量部であり、好ましくは1~5重量部である。前記量が0.5重量部より少くなると紫外線硬化速度が遅くなり、

硬化時間が長くなりすぎる傾向にある。又10重量部を超えると高価であり、かつ残留光開始剤が液晶に悪影響を及ぼす可能性が有る。

本発明に於いては必要に応じて充填剤、溶剤、添加剤を用いてもよい。充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク粉、カオリン、石英粉等の無機系充填剤、ポリエチレン粉、ポリエステル粉等の有機系充填剤等が挙げられ、これらは紫外線による光硬化性を妨げない範囲で添加混合される。

更に溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、塩化エチレン、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、イソプロピルアルコール、ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトール等のセロソルブ系溶剤等が挙げられる。

又、添加剤としては、例えば、レベリング剤、

℃～200℃の範囲で5～120分硬化させるのが一般的である。

このようにして製造された液晶封止用セルは、気密性は極めて高く、耐熱性、耐寒性及び耐水性等に格別優れている。

〔実施例〕

次に本発明の方法について実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

数平均分子量約380のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ樹脂社製、商品名エピコート828）100重量部に三官能ポリオールP-505（ダイセル化学工業社製、商品名、数平均分子量550のポリエステルポリオール）30重量部、KBM-403（信越シリコン社製、商品名、シランカップリング剤）を3重量部及びエロジル200（日本アエロジル社製商品名）を2部を混合し、更に三本ロールにて均一に混練の後、スパーサーとして直径7μの碎摩ガラス繊維

チクソ剤、シランカップリング剤等、本発明の効果を妨げない範囲で添加使用出来る。

本発明で用いるセル用基材及びセル用被着剤としては、ガラスが主材料である。場合によりポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂等の有機系材料も使用される。一般にはこれらのセル用基材又はセル用被着剤の上に透明電極や配向膜等の表面処理したもの等が代表的である。

次に、本発明の代表的な製造方法を具体的に説明すると、前記(1)(2)の化合物及び必要に応じて充填剤、溶剤、添加剤より成る

接着剤をスクリーン印刷によりセル用基板上に膜厚が3～100μになるように塗布し、セル用被着材をかぶせて、コレット加圧、バキュームビン等で加圧しながら、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯などの光源により、接着剤に到達する照射光量が500～3000mJ/cm²なる範囲で硬化させる。次いで加圧を解き必要に応じて加熱硬化させる。加熱硬化の条件としては、通常熱風乾燥器中で、100

1重量部及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート3部を添加混合して接着剤を製造した。このものの25℃に於るB型粘度計による粘度は180ポイズであった。

次に、この接着剤を用いて下記に示す条件にてデジタル式腕時計用液晶表示セルを製造した。

セル用基材：横10mm、縦20mm、厚さ1mmのガラス板の表面に三酸化インジウムから成る透明電極を常法に従って蒸着させ、その上にポリイミド系の配向膜で表面処理を施したものの。

セル用被着剤：セル用基材と同じ。

塗布工程：前記の接着剤を塗布幅0.8mm、塗布長さ、横9mm×縦18mmのパターンを有する300メッシュのスクリーン印刷板でセル用基板上に膜厚が7μになるように塗布した。

接着工程：接着剤を塗布したセル用基材にセル用被着剤をかぶせ、バキュームビ

ンで加圧の後、2.5 kwの 高圧水銀灯(三菱電機機製、商品名H25-UVA)を光源として、接着剤に1000mJ/cm²程度にエネルギーが当る条件で紫外線照射を行い、接着剤を硬化させた。この後、加圧を解除の後、150℃の乾燥炉中に20分放置して後硬化を行った。

仕上げ工程：前記で得られた封止用セルにツイステッドネマチック表示方式に従ってビフェニル系液晶を注入し、注入穴を市販の2液型エポキシ樹脂を用いて封止し、液晶表示セルを製造した。

このようにして製造した液晶表示セルを120℃±2℃になるように調整したプレッシャークッカー試験機中に入れて、高温耐湿テストを行った。その後10時毎に液晶表示セルを取り出して、その表裏両面に偏光板を当てて電極間に6Vの直流電圧を印加して表示パターンの乱れの有無を肉眼

にて観察した。通常10時間以上表示パターンの乱れがなければ良いとされており、本実施例の表示セルは20時間まで良好であった。

実施例2

数平均分子量約360のビスフェノールF型エポキシ樹脂(大日本インキ機製商品名エピクロン650)50重量部、ベークライトBRL-4221(脂環式エポキシ樹脂、U.C.C.社製商品名、数平均分子量約270)50重量部、数平均分子量400のポリエーテルポリオール(MN-400、三井日曹ウレタン機製商品名)20重量部、KBM-403を2.5重量部、タルク(マイクロエースL-1、日本タルク機製商品名)30重量部、及びエロジル α -200を2.5重量部を混合し、更に三本ロールにて均一に混練の後スパーサーとして直径7 μ 碎摩ガラス繊維1重量部及びジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート2.5部を添加混合して接着剤を製造した。このものの25℃に於るB型粘度計による粘度は250ポイズであった。

次にこの接着剤を用いて下記に示す条件にて液

晶表示セルを製造した。

セル用基材：実施例1と同じ。

セル用被着材：セル用基材と同じ。

塗布工程：実施例1と同じ。

接着工程：実施例1と同じ。但し今回は150℃20分の後硬化は行わなかった。

仕上げ工程：実施例1と同じ。

実施例1と同様に耐久性試験を行った結果10時間以上良好であった。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成5年(1993)8月13日

【公開番号】特開昭62-17729
【公開日】昭和62年(1987)1月26日
【年通号数】公開特許公報62-178
【出願番号】特願昭60-155130
【国際特許分類第5版】
G02F 1/1339 505 7724-2K

手続補正書(自発)

平成4年6月5日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第155130号

2. 発明の名称

液晶封止用セルの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 沢 村 治 夫

電話 03-3592-4394

4. 補正により増加する発明の数 等

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁6行の「電気、電子業界」を
「電気・電子業界」に訂正する。
(2) 同書第2頁7行の「電気、電子材料」を

「電気・電子材料」に訂正する。

(3) 同書第2頁下4行、第12頁3行、第12頁7
行、第14頁13行及び第14頁末行の「被着剤」をそ
れぞれ「被着材」に訂正する。

(4) 同書第3頁末行の「液晶用封止用セル」を
「液晶封止用セル」に訂正する。

(5) 同書第5頁11行及び16行の「シエル化学機
製」をそれぞれ「油化シエルエボキシ樹脂製」に訂
正する。

(6) 同書第5頁末行の「シエル化学社製」を
「油化シエルエボキシ樹脂製」に訂正する。

(7) 同書第6頁10～11行の「ERL-4221、ERL-
4299、ERL-4234」を「ベークライトERL-4221、
ベークライトERL-4299、ベークライトERL-4234」
に訂正する。

(8) 同書第7頁2行の「1.4 ブタージオール」
を「1,4-ブタンジオール」に訂正する。

(9) 同書第10頁2行及び下5行の「あげられる。」
を「挙げられる。」に訂正する。

(10) 同書第10頁下4行の「効して」を「対して」

に訂正する。

(11) 同書第11頁6行の「炭酸カルシューム、炭酸マグネシューム、」を「炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、」に訂正する。

(12) 同書第12頁10行の「(イ)(ロ)(ハ)」を「(イ)、(ロ)、(ハ)」に訂正する。

(13) 同書第12頁14行の「バキウムビン」を「バキウムビン」に訂正する。

(14) 同書第13頁下3行の「日本アエロジル®商品名」を「日本アエロジル®製、商品名」に訂正する。

(15) 同書第13頁下2行、第14頁2行及び第16頁下4行の「部」をそれぞれ「重量部」に訂正する。

(16) 同書第13頁下1行及び第16頁下5行の「碎炭ガラス繊維」をそれぞれ「ガラス繊維」に訂正する。

(17) 同書第14頁3行及び第16頁下2行の「於る」をそれぞれ「おける」に訂正する。

(18) 同書第15頁15～16行の「液晶表示セルを120℃±2℃になるように」を「多数の液晶表示セルを、120±2℃で2kg/cm²・Gに」に訂正する。

(26) 同書第17頁8行の「行った結果」を「行った結果、本実施例の液晶表示セルは」に訂正する。

以 上

ルを、120±2℃で2kg/cm²・Gに」に訂正する。

(19) 同書第15頁18行の「その後10時毎に」を「その際、10時間毎にこの試験機から」に訂正する。

(20) 同書第16頁1行の「通常10時間以上」を「上記試験機中、通常10時間以上保持されても」に訂正する。

(21) 同書第16頁6行の「大日本インキ®製商品名」を「大日本インキ®製、商品名」に訂正する。

(22) 同書第16頁8行の「U.C.C.社製商品名、」を「ユニオンカーバイド社製、商品名、」に訂正する。

(23) 同書第16頁10～11行の「MN-400、三井日曹ウレタン®製商品名」を「三井日曹ウレタン®製、商品名MN-400」に訂正する。

(24) 同書第16頁12～13行の「マイクロエスレー1、日本タルク®製商品名」を「日本タルク®製、商品名マイクロエスレー1」に訂正する。

(25) 同書第17頁5～6行の「150℃20分」を「150℃×20分」に訂正する。